

# PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtRu/C UTILIZANDO RADIAÇÃO- $\gamma$ PARA APLICAÇÃO COMO ÂNODO NA OXIDAÇÃO DIRETA DE METANOL EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

**Estevam V. Spinacé, Dionísio F. da Silva, Victor A. da Cruz, Almir Oliveira Neto, Luci D.B. Machado, Eddy S. Pino e Marcelo Linardi**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)  
Av. Professor Lineu Prestes 2242  
05508-000 São Paulo, SP  
espinace@ipen.br

## RESUMO

Foram preparadas nanopartículas metálicas de PtRu suportadas em carbono (eletrocatalisadores PtRu/C), submetendo-se uma solução água/2-propanol contendo os íons metálicos e o suporte de carbono à radiação- $\gamma$ . A razão água/2-propanol (v/v) e a dose total recebida (kGy) foram variadas. Os eletrocatalisadores PtRu/C obtidos foram caracterizados por EDX, XRD e voltametria cíclica. A eletro-oxidação do metanol foi estudada por voltametria cíclica utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa. Nas condições estudadas, a atividade eletrocatalítica dos materiais obtidos apresentou-se bastante dependente da razão água/2-propanol utilizada no meio reacional.

## 1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de células a combustível apresenta várias aplicações de interesse as quais incluem, entre outras, os geradores de energia estacionários e a eletrotração. Dentre os diversos tipos de células a combustível, a mais promissora para uso em veículos urbanos e também como fonte estacionária é a do tipo membrana (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Estas células, que utilizam uma membrana condutora de prótons como eletrólito, consistem de um ânodo, onde o hidrogênio é oxidado, e um cátodo, onde o oxigênio é reduzido produzindo água como produto. A circulação de elétrons, no circuito externo da pilha assim formada produz trabalho elétrico. No entanto, o uso de hidrogênio como combustível apresenta ainda alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura, o que dificulta o seu uso para certas aplicações como a utilização em veículos e em equipamentos portáteis [1,2]. Assim, nos últimos anos, as células a combustível que utilizam álcoois diretamente como combustível (*Direct Alcohol Fuel Cell* – DAFC) vêm despertando bastante interesse. O metanol é o combustível mais estudado e também o que apresenta os melhores resultados, sendo o sistema PtRu/C o mais ativo atualmente [3-6]. Estudos recentes têm mostrado que o desempenho dos eletrocatalisadores nanoestruturados é bastante dependente do método de preparação [7]. Quando uma solução aquosa contendo íons metálicos é submetida à radiação- $\gamma$  ocorre a formação de espécies radiolíticas com potenciais de redução bastante fortes ocasionando a redução dos íons metálicos [8,9]. Le Gratiet e colaboradores [8] através do uso de radiação- $\gamma$  obtiveram nanopartículas de platina por meio da redução do  $K_2PtCl_4$  em uma solução água/2-propanol saturada com CO. A redução ocorreu por um efeito combinado do CO e de radicais produzidos pela radiólise resultando na formação de nanopartículas de platina estabilizadas por CO. Numa segunda etapa, as

nanopartículas formadas foram impregnadas em um suporte de carbono. Neste trabalho foram preparadas nanopartículas PtRu suportadas em carbono (eletrocatalisadores PtRu/C) utilizando-se radiação- $\gamma$ . O objetivo do trabalho é preparar estes materiais em uma única etapa por meio da redução de sais de platina e rutênio na presença do suporte de carbono e testá-los como ânodo na eletro-oxidação do metanol.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparação e Caracterização dos Eletrocatalisadores PtRu/C

Na preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C (20% massa de metais, razão atômica Pt:Ru de 1:1) foram utilizados  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{RuCl}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  como fonte de metais e Carbon Vulcan XC72R como suporte, os quais foram dispersos em uma solução água/isopropanol (v/v). A mistura resultante foi submetida à irradiação em uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  de 900 Ci e as doses totais aplicadas variaram entre 1 a 15 kGy (taxa de dose =  $0,5 \text{ kGy h}^{-1}$ ). Após a irradiação a mistura foi filtrada e o sólido foi lavado com água e seco.

As razões atômicas Pt:Ru foram determinadas por análise de raios-X por energia dispersiva (EDX) usando um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 com um feixe de elétrons de 20 KeV e equipado com um microanalisador EDAX DX-4.

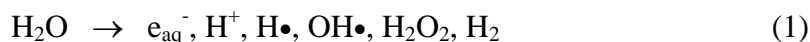
As análises por difração de raios-X (XRD) foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo Multiflex usando uma fonte radiação  $\text{CuK}\alpha$ . O tamanho médio das partículas foi calculado utilizando a equação de Scherrer [10].

### 2.2. Eletro-oxidação do Metanol

A eletro-oxidação do metanol foi estudada por voltametria cíclica utilizando-se a técnica do eletrodo de camada fina porosa [11]. O eletrodo de camada fina porosa foi preparado pela adição de 20 mg do catalisador e 3 gotas de solução de Teflon em 50 mL de água. A mistura resultante foi colocada em um sistema de ultra-som por 10 min. Após este período a mistura foi filtrada em um filtro Millipore HAWP04700. A mistura ainda úmida foi então retirada do filtro com auxílio de uma espátula e colocada sobre a cavidade do eletrodo (0,30 mm de profundidade e  $0,36 \text{ cm}^2$  de área), sob leve pressão, procurando deixar a superfície o mais homogênea possível. A quantidade de eletrocatalisador no eletrodo de trabalho foi determinada com precisão de 0,0001 g. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Microquímica modelo MQP01 acoplado a um computador. Os perfis voltamétricos dos diferentes eletrocatalisadores foram obtidos em uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo um eletrodo de referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina platinizado. Os experimentos foram realizados em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  com uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Os estudos da eletro-oxidação do metanol foram realizados em solução  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nestes experimentos os valores de corrente (I) foram expressos em Amperes e normalizados por grama de platina ( $\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$ ). A quantidade de platina foi calculada considerando a massa de eletrocatalisador presente no eletrodo de trabalho multiplicada por sua porcentagem de platina. O eletrocatalisador PtRu/C E-TEK (20% massa, razão atômica Pt:Ru de 1:1, Lote #302401) foi utilizado para comparação, por ser considerado como referência em termos de desempenho na oxidação de misturas  $\text{H}_2/\text{CO}$  e na oxidação direta de metanol [7].

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

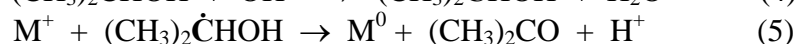
A preparação das nanopartículas PtRu suportadas em carbono (PtRu/C) foi realizada através da redução dos íons metálicos precursores na presença do suporte de carbono utilizando como meio reacional uma solução água/2-propanol, a qual submetida à radiação- $\gamma$  leva à ionização e excitação das moléculas de água ocasionando a formação das espécies mostradas na Eq. 1 [8,9]:



Os elétrons solvatados,  $e_{\text{aq}}^-$ , e a espécie  $\text{H}\bullet$  são fortes agentes redutores e reduzem os íons metálicos,  $\text{M}^+$ , ao estado de valência zero,  $\text{M}^0$ , (Eq. 2 e 3):



Similarmente, para íons multivalentes, no caso Pt(IV) e Ru (III), a redução ocorre em múltiplas etapas. Por outro lado, os radicais  $\text{OH}\bullet$  são capazes de oxidar os íons ou átomos para estados de oxidação mais altos e assim contrabalançar as reações de redução (Eq. 2 e 3). Portanto, deve-se adicionar à solução um capturador de radicais  $\text{OH}\bullet$ , como por exemplo o 2-propanol, o qual reage com estes radicais levando a formação de radicais de álcoois secundários que possuem um forte poder redutor (Eq. 4) e são também capazes de reduzir os íons metálicos (Eq. 5) [8,9]:



Nas condições de preparação utilizada, os átomos metálicos formados nestas reações coalescem ocasionando a formação das nanopartículas metálicas PtRu suportadas no carbono. Na Tabela 1 é apresentada a influência da razão água/2-propanol e dose total recebida na preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C.

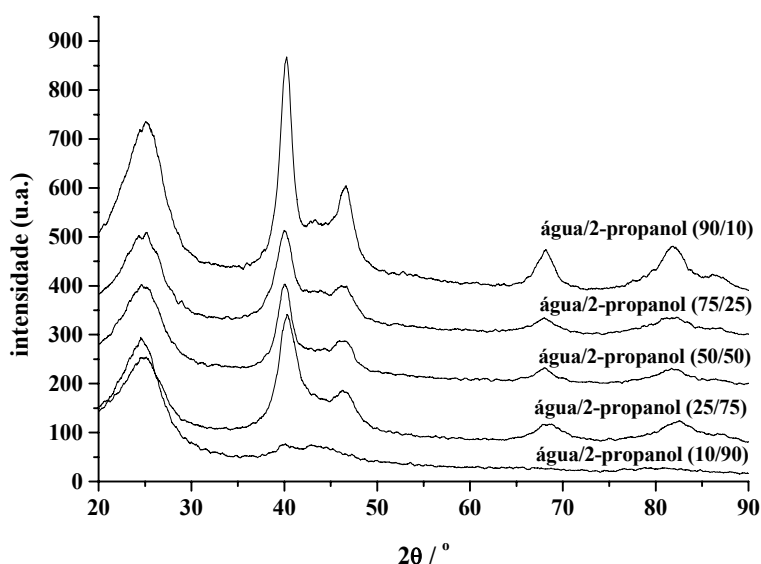
**Tabela 1. Influência da razão água/2-propanol e dose total recebida na preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C (20% em massa de metais, razão atômica Pt:Ru de 50:50, taxa de dose 0,5 kGy h<sup>-1</sup>)**

água/2-propanol (v/v)	Dose total (kGy)	Cor do meio reacional após a irradiação	Razão atômica – EDX (Pt:Ru)	Tamanho médio partículas (nm)
90/10	3,0	amarelo claro	33:67	4,3
75/25	3,0	incolor	49:51	3,7
50/50	3,0	incolor	44:56	4,3
25/75	3,0	incolor	45:55	3,5
10/90	12,0	marrom	25:75	--

Quando se utiliza no meio reacional uma razão água/2-propanol de 90/10 e um período de 6h (dose recebida 3,0 kGy) de irradiação observa-se após a separação do carbono que o meio reacional apresenta uma coloração amarelo clara indicando que parte dos íons metálicos

ainda permanecem na solução. Inicialmente o meio reacional apresenta uma coloração marrom devido a presença dos íons Pt(IV) e Ru(III). Assim, a coloração amarela clara sugere a presença de íons Pt(IV) na solução, o que pode ser confirmado pela análise de EDX no material obtido o qual apresenta uma razão atômica Pt:Ru de 33:67. Para razões água/2-propanol de 75/25, 50/50 e 25/75 o meio reacional apresenta-se incolor após o período de 6h de irradiação indicando a redução total dos íons platina(IV) e rutênio(III) para a dose de 3,0 kGy. Nestas condições, as razões atômica Pt:Ru obtidas são bastante similares as razões atômicas nominais. Quando o volume de 2-propanol é aumentado para 90%, a dose de 3,0 kGy não é suficiente para que ocorra a redução total dos íons metálicos e isto não ocorre até mesmo para a dose de 12 kGy, permanecendo o meio reacional com a coloração marrom devido a presença dos íons Pt(IV) e Ru(III) em solução, indicando que apenas uma pequena quantidade de metais foi suportada no carbono. Os materiais obtidos utilizando-se no meio reacional razões água/2-propanol de 90/10, 75/25, 50/50 e 25/75 apresentaram tamanho das partículas na faixa 4 nm.

Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtRu/C obtidos são mostrados na Figura 1.

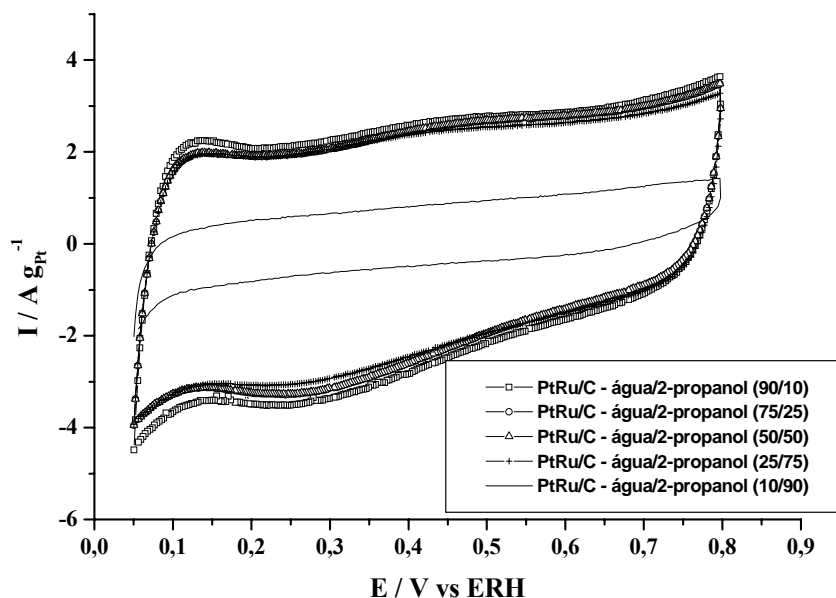


**Figura 1. Difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtRu/C.**

Nos difratogramas o pico largo a aproximadamente 25° é proveniente do suporte de carbono Vulcan XC72R. Os eletrocatalisadores PtRu/C preparados com razões água/2-propanol de 90/10, 75/25, 50/50 e 25/75 apresentam quatro picos de difração a aproximadamente  $2\theta = 40^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $67^\circ$  e  $82^\circ$  os quais são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) de platina e ligas de platina [12]. Estes materiais apresentam também um pico a aproximadamente  $44^\circ$  o qual corresponde a rutênio metálico ou uma fase rica em rutênio com estrutura hexagonal [13], portanto, apenas uma parte dos metais encontra-se na forma de liga Pt-Ru. Para o eletrocatalisador PtRu/C preparados com razão água/2-propanol de 10/90, devido à baixa quantidade de platina e rutênio presente neste material, observa-se apenas o pico mais intenso da estrutura cfc da platina ( $2\theta = 40^\circ$ ) e também o pico correspondente à fase rutênio em  $2\theta =$

44°, pois este material, apesar da pequena quantidade de platina e rutênio presente, apresentou uma razão atômica Pt:Ru de 25:75.

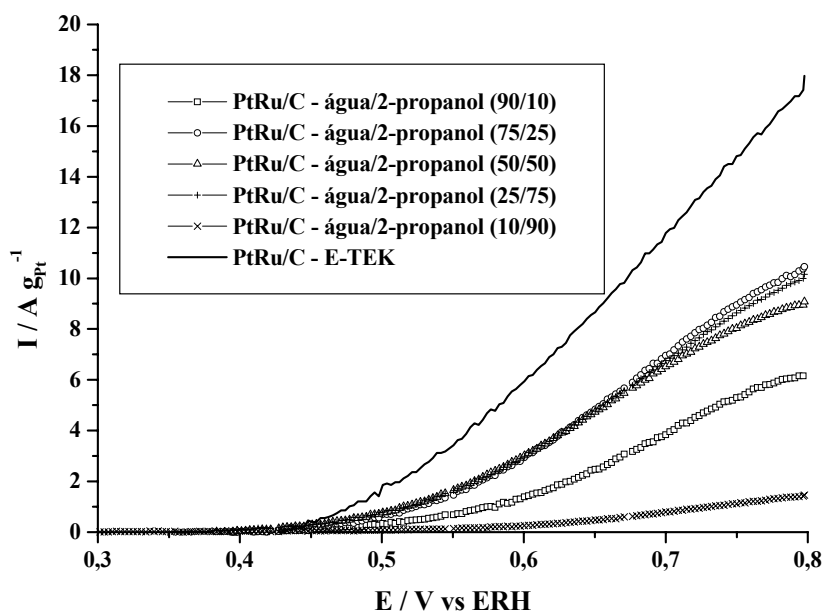
Os voltamogramas cíclicos (VC) dos electrocatalisadores, na ausência de metanol, são mostrados na Figura 2.



**Figura 2.** Voltamogramas cíclicos dos electrocatalisadores PtRu/C em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  com uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Os VC dos electrocatalisadores PtRu/preparados com razões volumétrica água/2-propanol de 90/10, 75/25, 50/50 e 25/75 VC não apresentam a região de adsorção-dessorção do hidrogênio (0-0,4V) bem definida, o que é característico de materiais contendo platina na forma de ligas e ocorre também um aumento de corrente na região de dupla camada (0,4-0,8V), o que pode ser atribuído ao aumento de espécies de rutênio na forma de óxidos [14,15]. O VC do electrocatalisador com razão 10/90 indica que este material apresenta uma baixa quantidade de platina e rutênio suportado no carbono, como observado no difratograma de raios-X.

O desempenho dos electrocatalisadores PtRu/C na eletro-oxidação de metanol é mostrado na Figura 3. Neste caso, para todos os catalisadores os valores de corrente na ausência de metanol (corrente de fundo) foram subtraídos dos valores de corrente na presença de metanol e o resultado foi normalizado por grama de platina, considerando que a adsorção e desidrogenação de metanol ocorre somente nos sítios de platina a temperatura ambiente [16,17]. Na faixa de potencial de interesse para oxidação direta de metanol em células a combustível (0,3 – 0,6V) os electrocatalisadores PtRu/C preparados com razões água/2-propanol de 75/25, 50/50 e 25/75 apresentaram valores de corrente semelhantes e maiores que os obtidos para os electrocatalisadores preparados com razões 90/10 e 10/90. No entanto, estes valores são menores que os obtidos com o electrocatalisador comercial PtRu/C E-TEK.



**Figura 3.** Voltamogramas cíclicos dos electrocatalisadores PtRu/C em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol com uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , considerando somente a varredura anódica corrigida com relação ao eletrólito suporte.

#### 4. CONCLUSÕES

Os electrocatalisadores PtRu/C podem ser preparados em uma única etapa submetendo-se uma solução água/2-propanol contendo os íons metálicos e o suporte de carbono à radiação- $\gamma$ , simplificando consideravelmente o procedimento de preparação em relação às metodologias semelhantes descritas na literatura. Nas condições estudadas, a atividade electrocatalítica dos materiais obtidos apresentou-se bastante dependente da razão água/2-propanol utilizada no meio reacional. Por outro lado, modificações na metodologia como o uso de outros capturadores de radicais hidroxila, a variação do pH do meio reacional e o aumento da taxa de dose devem ser estudadas a fim de obter materiais com maior electroatividade.

#### AGRADECIMENTOS

A FAPESP e ao CNPq pelos auxílios recebidos. A Elisabeth S.R. Somessari, Carlos Gaia da Silveira, Helio Antonio Paes e Samir Luiz Somessari do CTR – IPEN/CNEN-SP pelo interesse e apoio à pesquisa.

## REFERÊNCIAS

1. H. Wendt, M. Gotz e M. Linardi, "Tecnologia de Células a Combustível", *Quim. Nova*, **23**, pp. 538-546 (2000).
2. E.R. Gonzalez, "Eletrocatalise e Poluição Ambiental", *Quim. Nova*, **23**, pp. 262-266 (2000).
3. S. Wasmus e A Kuver, "Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review", *J. Electroanal. Chem.*, **461**, pp. 14-31 (1999).
4. A Heinzl e V. M. Barragan, "A review of the state-of-the-art the methanol crossover in direct methanol fuel cells", *J. Power Sources*, **84**, pp. 70-74 (1999).
5. M. Goetz e H. Wendt, "Composite electrocatalysts for anodic methanol and methanol-reformate oxidation", *J. Appl. Electrochem.*, **31**, pp. 811-817 (2001).
6. J.W. Long, R.M. Stroud, K.E. Swider-Lyons e D.R. Rolison, "How to make electrocatalysts more active for direct methanol oxidation – Avoid PtRu bimetallic alloys", *J. Phys. Chem B*, **104**, pp. 9772-9776 (2000).
7. E. V. Spinacé, A. O. Neto, E.G. Franco, M. Linardi, E.R. Gonzalez, "Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons", *Quim. Nova*, **27**, pp. 648-654 (2004).
8. B. Le Gratiet, H. Remita, G. Picq, M.O. Delcourt, "CO-stabilized supported Pt catalysts for Fuel Cells: Radiolytic Synthesis", *J. Catal.*, **164**, pp. 36-43 (1996).
9. J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J-L. Marignier, M-O. Delcourt, "Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids", *New. J. Chem.*, **22**, pp. 1239-1255 (1998).
10. V. Radmilovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross Jr., "Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation", *J. Catal.*, **154**, pp. 98-106 (1995).
11. A. Oliveira Neto, M.J. Giz, J. Perez, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, "The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo Particles supported on high-surface-area carbon", *J. Electrochem. Soc.*, **149**, pp. A272-A279 (2002).
12. F. Colmati Jr., W.H. Lizcano-Valbuena, G.A. Camara, E. A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, "Carbon monoxide oxidation on Pt-Ru electrocatalysts supported on high surface area carbon", *J. Braz. Chem. Soc.*, **13**, pp. 474-482 (2002).
13. A.O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, R.W.R.V. da Silva, M. Linardi, E. V. Spinacé, "Electro-oxidation of ethylene glycol on PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process", *J. Appl. Electrochem.*, **35**, pp. 193-198 (2005).
14. E.V. Spinacé, A.O. Neto, M. Linardi, "Electro-oxidation of ethanol on PtRu/C electrocatalysts prepared from  $(n-C_2H_4)(Cl)Pt(uCl_2)Ru(Cl)(n_3, n_3-C_{10}H_{16})$ ", *J. Power Sources*, **124**, pp. 426-431 (2003).
15. E.V. Spinacé, A.O. Neto, M. Linardi, "Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles", *J. Power Sources*, **129**, pp. 121-126 (2004).
16. H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Carins, "Temperature-dependent methanol electrooxidation on well characterized Pt-Ru alloys", *J. Electrochem. Soc.*, **141**, pp. 1795-1803 (1994).
17. L. Dubau, F. Hahn, C. Countaceau, J-M. Leger, C. Lamy, "On the structure effects of bimetallic PtRu electrocatalysts towards methanol oxidation", *J. Electroanal. Chem.*, **554-555**, pp. 407-415 (2003).